Ueber die Einwirkung

von

Kupfer, Silber, Quecksilber und Eisen auf Hydroxylaminsalze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Ernst Spiegel
aus **München.**

Tag der mündlichen Prüfung: **13. März 1906.**

München 1906.
Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstr. 3.

126

Ueber die Einwirkung

von

Kupfer, Silber, Quecksilber und Eisen auf Hydroxylaminsalze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Ernst Spiegel
aus **München.**

Tag der mündlichen Prüfung: **13. März 1906.**

München 1906.
Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstr. 3.

Referent: Herr Professor Dr. C. Paal

Dekan: Herr Professor Dr. R. Fester.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Professor Dr. Wittstein'schen Laboratorium in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, dem Vorstande desselben, Herrn Dr. phil. W. Sieber, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Anleitung die Arbeit unternommen wurde, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Kontroverse über die Konstitution des von Lossen 1865 entdeckten Hydroxylamins ist heute wohl dahin entschieden, dass es ein Ammoniak darstellt, in dem ein Wasserstoff durch das Radikal OH ersetzt ist. Eine hauptsächliche Stütze dieser Anschauung liegt in der Thatsache, dass es gelungen ist, eine Reihe von Doppelverbindungen mit Metallsalzen aufzufinden, die an Stelle des Ammoniaks den Hydroxylaminrest enthalten und zwar diesen in Form der reinen Base, wie ihrer Salze, analog den Doppelsalzen mit Ammoniumchlorid und den Ammoniakadditionsverbindungen.

Verschiedene Methoden wurden zur Darstellung dieser Körper angewandt.

Crismer[1]) erwärmte eine Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Zink oder alkoholisches Hydroxylamin mit Zinkchlorid und erhielt so nach mässigem Konzentrieren auf dem Wasserbad Krystalle von $ZnCl_2.2NH_2OH$. Auf dieselbe Weise gewann er $CdCl_2.2NH_2OH$ und $BaCl_2.2NH_2OH$ aus Hydroxylaminchlorhydrat und aufgeschlämmtem $BaCO_3$. Andere Metallchloride, wie die von Eisen, Kobalt, Nickel, Calcium, Magnesium lieferten nur amorphe Produkte.

Goldschmidt und Syngros[2]) versetzten die wässerigen Lösungen der betreffenden Metallchloride mit Hydroxylaminchlorhydrat und leiteten nach Zusatz von Soda einen Luftstrom hindurch. Dabei fielen die Körper $ZnCO_3.2NH_2OH$, $4MnCO_3.3NH_2OH.2H_2O$ und $CdCl_2.2NH_2OH$

[1]) Bull. soc. chim. (3) **3**,114; **6**,793.

[2]) Ztschr. anorg. Ch. **5**,129.

aus. Mit Eisen- und Nickelsalzen bekamen sie keine definierten Substanzen.

Durch Kombination von Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser und alkoholischem Hydroxylamin mit wässrigen Lösungen von $CoCl_2$, $CoSO_4$, $MnCl_2$, $MnSO_4$ erhielt Feldt[1]) $CoCl_2 . 2NH_2OH$, $CoSO_4 . NH_2OH . H_2O$, $MnCl_2 . 2NH_2OH$ und $MnSO_4 . NH_2OH . H_2O$ als Niederschläge, die beim Einleiten von Wasserstoff in die unter einer Wasserstoffatmosphäre befindliche Reaktionsflüssigkeit ausgefällt wurden. $CoCl_2$ und freies Hydroxylamin in alkoholischer Lösung gaben einen Körper von der Konstitution $CoOCl.2NH_2OH$, der sich bei Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat in $CoCl_3 . 6NH_2OH$ umwandelte, welches dem Luteokobaltchloridammoniak analog zusammengesetzt ist. Versuche mit Kupfer- und Quecksilbersalzen führten zu keinem Resultate, da jenes Substanzen von zu grosser Zersetzlichkeit ergab, letzteres sofort reduziert wurde.

Adams[2]) jedoch vermochte in seiner Untersuchung über Quecksilber-Hydroxylamin-Verbindungen durch starke Abkühlung die reducierende Wirkung des Hydroxylamins soweit zu mässigen, dass er eine Reihe wohl definierter Körper der Analyse unterwerfen konnte. Er wandte dabei freies oder salzsaures Hydroxylamin an, für das Quecksilbersalz aber auch Quecksilberoxyd, welches aus dem Hydroxylaminsalz Hydroxylamin frei machte. Dieses lagerte sich dann an das entstandene Merkurisalz an. Die von Adams gefundenen Substanzen enthalten sowohl freies wie an Säure gebundenes Hydroxylamin: $HgSO_4 . 2NH_2OH . H_2O$;
$HgCl_2 . 2NH_2OH$; $HgCl_2 . 2NH_2OH . 2NH_2OHHCl$;
$HgCl_2 . NH_2OHHCl$; $2HgCl_2 . 5(NH_2OH)_2HCl$;
$CdBr_2 . 2NH_2OH$; $CdJ_2 . 3NH_2OH$.

Ebenfalls von den Metalloxyden ging Antonow[3]) aus. Er erwärmte dieselben mit äquivalenten Lösungen Hydroxylaminsalz, filtrierte und liess nach Zusatz von Alkohol auskrystallisieren. Auf diese Weise ergaben sich:

---

[1]) Ber. **27**,401.

[2]) Amer. Chem. J. **28**,198.

[3]) Journ. russ. phys. Ges. **37**,476; Chem. Centr. **1905**/810.

$MgCl_2 . 2NH_2OH . 2H_2O$; $2CaCl_2 . 3NH_2OH . 6H_2O$; $CaCl_2 . 2NH_2OH$; $2SrCl_2 . 5NH_2OH . 2H_2O$; $BaCl_2 . NH_2OH . 2H_2O$.

Durch Auflösen von Metallchloriden in flüssigem Hydroxylamin und Auskrystallisieren stellte Lobry de Bruyn[1]) Körper dar, in denen, nach ihrer Bildungsweise, Hyroxylamin an Stelle des Krystallwassers getreten war: $CdCl_2\ 2NH_2OH$; $BaCl_2\ 2NH_2OH$.

Geht man genauer auf die Reaktionsgleichungen ein, die zur Bildung dieser Hydroxylaminadditionsprodukte führen, so zeigt sich die auffallende Erscheinung, dass ein Teil derselben, z.B das Bihydroxylaminzinkchlorid von Crismer, aus der Einwirkung zweier Salze hervorgegangen ist, von denen das eine, Hydroxylaminchlorhydrat, sich in seine Komponenten gespalten hat. Die Salzsäure, die an die Stickstoffbase gebunden war, wurde durch die Reaktion von derselben weggenommen und ging in Lösung:

$$ZnCl_2 + 2NH_2OH\,HCl = ZnCl_2 . 2NH_2OH + 2HCl.$$

Dabei ist zu bemerken, dass in neutraler und nicht in alkalischer Lösung gearbeitet wurde. Das Hydroxylaminchlorhydrat ist ferner wie Goldschmidt[2]) gezeigt hat, in wässriger Lösung zum grössten Teile in die Jonen $NH_3OH^{\cdot}$ und $Cl^{\cdot}$ dissociiert, erfährt demnach kaum eine hydrolytische Spaltung, wie man nach den Eigenschaften seiner Komponenten annehmen könnte. Merkwürdigerweise findet sich bei keinem der erwähnten Autoren ein Hinweis auf diesen Zerfall, der in der Reihe der Ammonsalze kein Analogon aufweist. Hier erhält man stets durch Einwirkung von Ammoniumchlorid Doppelsalze, von Ammoniak allein Additionsverbindungen vom Typus $MeS . xNH_3$.

Dieser Spaltungsvorgang scheint auch bei der Zersetzung der Hydroxylaminsalze durch Kochen ihrer wässrigen Lösungen eine Rolle zu spielen, denn hier entstehen dieselben Produkte, wie aus freiem Hydroxylamin: Stickoxydul und Ammoniak.

Herr Dr. Sieber hat nun gefunden, dass eine andere Methode zur Darstellung von Additionsprodukten von Hydro-

[1]) Chem. Centr. **1892/II** 210.

[2]) L. c. S. 133.

xylamin und Metallsalzen, die bereits Crismer[1]) vorübergehend erwähnte, einer allgemeineren Anwendung fähig ist. Sie besteht darin, dass man feinverteiltes Metall auf Hydroxylaminsalz einwirken lässt, worin es sich unter Wasserstoffentwickelung löst. Diese Reaktion ist deswegen von Interesse, weil sie eine der wenigen vorstellt, in denen Salze analog den Säuren Metalle lösen. Während aber in den andern Fällen[2]), wo Kupfer, Eisen, Silber usw. mit Salzlösungen erhitzt wurden, Anwesenheit von Sauerstoff notwendig war, geht die Reaktion

$$Me + 2NH_2OHHCl = MeCl_2\ 2NH_2OH + H_2,$$

wie Versuche ergeben haben, auch in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure und mit ausgekochtem Wasser vor sich, wo jede äussere Oxydationswirkung ausgeschlossen ist. Zur Erklärung des Vorganges muss die oben erwähnte Thatsache herbeigezogen werden, dass die Hydroxylaminsalze in neutraler Lösung ihre Base unter Addition abgeben, während die Säure in Lösung bleibt. Ferner hat bereits Lobry de Bruyn[3]) darauf hingewiesen, dass Hydroxylamin eine gewisse Analogie mit Wasser besitzt, indem es Metallsalze löst und aus dieser Lösung Additionsprodukte erhalten werden, in denen Hydroxylamin die Funktion des Krystallwassers versieht. Im Hydroxylamin werden durch den Eintritt der Amidogruppe an Stelle des einen Wasserstoffatoms im Wasser dessen säureähnliche Eigenschaften, wie sie bei der Auflösung der Alkalimetalle auftreten, verstärkt. Daher konnte in der Hydroxylgruppe des Hydroxylamins auch der Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden, so dass Verbindungen entstanden, wie $Ca(OH)ONH_2$[4]) und $NaONH_2$[5]), die durch Wasser wieder zersetzt werden. Versuche mit Kupfer und Eisen ergaben, wie unten ausgeführt wird, negative Resultate. Geht nun das Hydroxylamin durch Vereinigung mit Säuren in die Hydroxyl-

---

[1]) l. c. Bull. soc. chim. (3) **3**,114.
[2]) Carnelly, Journ. Chem. Soc. **30**/I; Chem. N. **35**,82.
[3]) Chem. Centr. **1892**/II 210.
[4]) Rec. trav. **11**,32
[5]) Ann. **307**,337.

ammoniumgruppe über, so wird der saure Charakter des Wasserstoffs im Hydroxyl soweit verstärkt, dass dieses auch bei Gegenwart von Wasser säureartig wirken kann. Auf diese Weise haben Hoffmann und Kohlschütter[1]) eine Reihe von Verbindungen des Hydroxylamins mit Vanadin-, Wolfram-, Niob- und phosphoriger Säure dargestellt, in denen das Hydroxyl des Hydroxylamins noch mit Ammonium und Kalium abgesättigt ist: z. B. $VdO_3H(NH_3O)_3(NH_3)_2$, $H_2PO_2(NH_3O)_2K_2$ usw.

In folgendem wurden die Hydroxylaminsalze der Salz-, Schwefel- und Phophorsäure in Untersuchung gezogen. Sie zeigen die geschilderten sauren Eigenschaften in hohem Grade. Dass der beim Einwirken des Metalles entwickelte Wasserstoff aus dem Hydroxylaminrest stammt, ist sehr wahrscheinlich. Dafür spricht auch die Thatsache, dass Goldschmidt und Syngros[2]) durch Messung der Gefrierpunktsdepression das Vorhandensein komplexer Jonen wie $Zn(NH_2OH)^{\cdot}$, $Fe(NH_2OH)^{\cdot}$ nachwiesen, in denen das Metall an Stickstoff gebunden ist. Gegen die Annahme, dass das Metall mit dem Säurerest reagiert, der nach der Formelgleichung

$$2NH_2OHHCl + MeCl_2 = MeCl_2.2NH_2OH + 2HCl$$

in der wässrigen Lösung frei existieren könnte, sprechen die Messungen der Dissociationskonstante des Hydroxylaminchlorhydrats durch Goldschmidt[3]), denen zufolge grösstenteils Spaltung in $NH_3OH^{\cdot}$ und $Cl^{\cdot}$ eingetreten ist.

Nachdem die Dr. Sieber'sche Methode bei Einwirkung von Zink, Kadmium und Magnesium[4]) die Produkte $Zn(NH_2OH)_2Cl_2$, $MgCl_2.(NH_2OH)_2$ und $CdCl_2.2NH_2OH$ ergeben hatte, wurde mir die Bearbeitung der Versuche mit Eisen, Kupfer, Silber und Quecksilber übertragen. Sie schien deshalb von Interesse, weil unter den bisher dargestellten Körpern dieses Gebietes sich nur wenige befanden, die mehrere Wertigkeitsstufen besitzen. Es war zu er-

[1]) Zstschr. anorg. Chem. **16**,463.
[2]) L. c. S. 136.
[3]) L. c. S. 133.
[4]) Die Arbeiten werden demnächst veröffentlicht.

warten, dass sekundäre Zersetzungsvorgänge eintreten würden und das bestätigte sich dadurch, dass kein Körper isoliert wurde, der Hydroxylaminreste enthielt. In erster Linie beruht dies darauf, dass auch in neutraler Lösung Hydroxylaminsalze, und diese waren stets im Ueberschuss vorhanden, zu reducieren vermögen. Dann zersetzen sie sich beim Kochen von selbst und ferners hatten die hauptsächlich studierten Metalle eine grosse Verwandtschaft zu Ammoniak, so dass dieses, während der Reaktion gebildet, sich sofort zu stabileren Produkten anlagerte.

Die Versuche mit Eisen und Kupfer ergaben, dass hier Reaktion stattfinde. Silber und Quecksilber, in verschiedenen Modifikationen angewandt, blieben unverändert und konnten auch bei sehr langer Dauer der Einwirkung und nach mannigfachen Abänderungen der Versuchsbedingungen nicht in Reaktion gebracht werden.

Die Metalle wurden in fein verteiltem Zustand angewendet. Das zur Verwendung gelangte Kupfer und Eisen waren von Kahlbaum bezogen und Kupfer durch Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff dargestellt (nach Angabe).

0,1289 gr Cu wurden in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure zur Trockene abgeraucht. Mittels Elektrolyse wurden aus dem mit Wasser aufgenommenen und mit Salpetersäure versetzten Kupfersulfat abgeschieden

0,1265 gr Cu = 98,12%

0,0810 gr Fe wurden in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Das erhaltene Eisenoxyd wog 0,1152 gr, woraus sich die Menge des als Eisenoxyd berechneten nicht metallischen Eisens zu 1,4% ergibt.

Das Hydroxylaminchlorhydrat (Kahlbaum) enthielt, wie seine Herstellung vermuten lässt, etwas Ammoniumchlorid. Es wurde in

0,2571 gr des Salzes das Chlor bestimmt und

0,5319 gr Ag Cl gefunden. Die Menge des als Verunreinigung vorhandenen Salmiaks berechnet sich hieraus zu 2,8%. Da nach V. Meyer[1]) eine bis zu 10% gehende Beimischung von Ammoniumchlorid zu Hydroxylaminsalz für die meisten Umsetzungen des letzteren keine Bedeutung besitzt, was auch mit unseren Erfahrungen übereinstimmt, so wurde es in vielen Fällen unterlassen, dasselbe mittels Alkohol umzukrystallisieren. Für die folgenden Versuche wurde reines Hydroxylaminsalz verwendet.

Wie aus verschiedenen Litteraturangaben[2]) hervorgeht und wie eigene Beobachtungen zeigten, sind die Salze des Hydroxylamins beim Kochen in wässriger Lösung einem teilweisen Zerfall unterworfen. Um diesen näher zu verfolgen, wurden gleiche Mengen Hydroxylaminchlorhydrat eine bestimmte Zeit erhitzt und dann der Gehalt an Hydroxylamin nach Meyeringh[3]) mittels Fehling'scher Lösung ermittelt.

1,3940 gr NH_2OHHCl wurden in Wasser aufgenommen und auf 100 ccm verdünnt. Davon kamen je 25 ccm in Verwendung.

	Zeitdauer	gr Cu_2O	gr NH_2OHHCl	% NH_2OHHCl
I.	$^1/_4$ h	0,7056	0,3453	99,10
II.	1 h	0,6822	0,3339	95,81
III.	2 h	0,6391	0,3128	89,76
IV.	2 h	0,6428	0,3146	90,27

Bei I, II und III waren die 25 ccm Lösung auf 50 ccm, bei IV auf 125 ccm gebracht worden. Es zeigte sich demnach, dass die Zeitdauer des Kochens und die Konzentration einen ziemlich starken Einfluss auf die Beständigkeit der Lösung ausübten. Dieser war bei den Versuchen mit den festen Metallen wohl zu berücksichtigen; es ist aber unmöglich, ihn, für diesen Fall, von der Wirkung der Metalle zu trennen.

Das Hydroxylaminsulfat wurde im Exsikkator von dem anhaftenden hygroskopischen Wasser befreit und aus der

[1]) Ber. **15**,2789.

[2]) Lossen, Chem. Centr. **1869**, 353; Meyer, L. c. S. 2788.

[3]) Ber. **10**,1945.

Lösung mit Baryumchlorid der Schwefelsäuregehalt bestimmt Es wurden 0,1351 gr abgewogen, die 0,1917 gr $BaSO_4$ lieferten. Daraus berechnet sich eine Beimischung von Ammonsulfat zu 1,3%.

Das tertiäre Hydroxylaminphosphat wurde nach Uhlenhut[1]) durch Versetzen von Hydroxylaminchlorhydrat mit tertiärem Natriumphosphat dargestellt und mehreremals aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Aus ihm wurde nach Uhlenhut[2]) durch Destillation im Vakuum freies Hydroxylamin gewonnen. Eine konzentriert alkoholische Lösung desselben lieferte Versetzen der absolut alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit einer ebensolchen von Natriumhydroxyd unter Zugabe eines Tropfens Phenolphtalein und Abfiltriren des Natriumchlorids. (Nach Lobry de Bruyn[3]).

Was die analytischen Methoden betrifft, so wurde Stickstoff meist nach Dumas, seltener als Ammoniak bestimmt. Das Kupfer wurde meist durch Elektrolyse ermittelt. Klemmenspannung = 2,3 Volt, Stromdichte = 1 Ampère.

[1]) Ann. **311**,117.
[2]) l. c. S. 119.
[3]) Ber. **10**,1945.

Experimenteller Teil.

Versuche mit Kupfer.

I. Kupfer und Hydroxylaminchlorhydrat in trockenem Zustande.

10 gr reduciertes Kupfer (1 Mol.) wurden mit 21,8 gr Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) in einem trockenen Erlmeyerkolben durch Schütteln innig mit einander gemischt. Beim Rühren mit dem Glasstabe erfolgte plötzlich eine äusserst heftige Reaktion. Die Temperatur stieg schnell auf ca. 100° und eine kegelförmige Dampfwolke von weisslicher Farbe stieg mehrere Meter in die Höhe. Geruch- und Schallwirkung waren nicht wahrzunehmen. In dem Kolben befand sich eine weissgrüne Masse, die stark mit dunklen Stellen durchsetzt war, anscheinend unverändertem Kupfer. Sie wurde von den Wänden abgekratzt und zum Teil in einem Becherglas mit Wasser ausgekocht. Das tiefgrüne Filtrat enthält Kupfer, Ammoniak und Chlor, kein Hydroxylamin. Der Rückstand, der eine schmutziggrüne Masse darstellt, zeigt nach längerem Auswaschen Kuproreaktion. Ein anderer Teil hinterliess, nach Trennung von dem unveränderten Kupfer durch Schlämmen, beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure ein weisses Pulver, das unter dem Mikroskop Tetraeder aufwies und nach mehrmaligem Auswaschen nur mehr Kupfer- und Chlorreaktion gab, also Kupferchlorür Cu_2Cl_2 darstellt.

Hydroxylamin konnte weder im Filtrat noch in den Waschwässern nachgewiesen werden.

Das wässrige Filtrat wurde im Exsikkator abgedunstet und die erhaltenen, plattigen grünen Krystalle analysiert. Die erhaltenen Resultate deuteten auf Mischung von Kupferchlorid und Kupferammoniumchlorid.

Das weisse Krystallpulver mit den Tetraedern wurde zur Reinigung in konzentrierter Salzsäure gelöst, mit Wasser ausgefällt und mit Alkohol gewaschen.

0,1893 gr Substanz gaben 0,1206 gr metallisches Kupfer
0,2501 gr Substanz gaben 0,0639 gr Chlorsilber.

$Cu_2 Cl_2$	ber.	gef.
Cu	63,95	63,71
Cl	36,05	36,25

Durch die heftige Einwirkung der trockenen Substanzen war alles Hydroxylamin zerstört worden. Es liess sich auch mit alkalischer Nitroprussidnatriumlösung nach Simon[1]) nicht nachweisen, welche Reaktion zur Erkennung von Hydroxylamin neben Kupfer gute Dienste leistete.

2. Kupfer und Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung.

22 gr Hydroxylaminsalz (2 Mol.) wurden in 40 ccm Wasser gelöst und 10 gr Kupfer (1 Mol.) ziemlich schnell eingetragen. Beim Schütteln erfolgte heftige Reaktion. Der Kolben erwärmte sich plötzlich auf ca. 100°, es trat starkes Aufkochen ein unter Entwicklung von Gasen, in denen mit Jodkaliumstärkepapier Stikoxyd und mit Silbernitrat Salzsäure nachgewiesen wurden. Die Wände des Gefässes waren innen und aussen mit einer rötlich gefärbten Masse überzogen (Kupferoxydul), die Lösung selbst hatte eine grüne Farbe und es schieden sich aus ihr beim Stehen grüne Flocken aus. Diese wurden abfiltriert. Im Filtrat waren Kupfer, Chlor und Ammoniak nachweisbar, dagegen kein Hydroxylamin. Der Niederschlag gab nach dem Auswaschen nur Kupfer- und Chlorreaktion. Die Krusten an den Wänden wurden gepulvert und mit Wasser, dann schnell mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die Lösungen ergaben Anwesenheit von Kupfer, Chlor und Ammoniak, dagegen kein Hydroxylamin. Der Rückstand wurde durch Schlämmen

[1]) Compt. rend. 137,986.

möglichst von dem unveränderten Kupfer befreit und zeigte unter dem Mikroskop die Tetraeder des Kupferchlorürs. Da eine völlige Trennung vom Kupfer nicht möglich war, wurde eine Analyse unterlassen.

Um die heftige Reaktion zu mildern, wurden, dem vorhergehenden analoge, Versuche angestellt, in denen sich der Kolben unter Eiskühlung befand. Das Kupfer wurde teils in einer, teils in mehreren Portionen zu der bei 0° gehaltenen Hydroxylaminsalzlösung zugegeben, ohne dass aber durch diese Modifikationen eine wesentliche Veränderung in den Erscheinungen stattgefunden hätte. Das Verhältnis von Kupfer war meist zum Hydroxylaminsalz wie 1 Mol. zu 2 Molekül.

5 gr Kupfer wurden auf einmal in die bei 1 Grad gehaltene Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in 60 ccm Wasser eingetragen. Nach kurzer Zeit tritt Grünfärbung ein, begleitet von schwacher Gasentwicklung. Stickoxyd lässt sich durch Jodkaliumstärkepapier nachweisen. Die Flüssigkeit setzt nach mehreren Stunden einen weissen Niederschlag ab und der grösste Teil des Kupfers geht in Lösung. Nach Zugabe einer weiteren Portion von Hydroxylaminsalz ist der Niederschlag rein weiss und lässt sich von dem wenigen noch nicht verbrauchten Kupfer durch Schlämmen ziemlich trennen. Unter dem Mikroskop zeigt er Tetraeder und geht beim Auswaschen auf dem Filter in rot über. Bei längerem Stehen verwandelt er sich in ein apfelgrünes Krystallisat. Aus den erhaltenen Analysenzahlen liess sich kein atomistisches Verhältnis bestimmt errechnen, am ehesten wiesen sie auf Kupferchlorür hin, für dessen Vorhandensein Krystallform und sonstiges Verhalten sprechen. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass Kupferchlorür vorlag, welches von Kupfer verunreinigt war.

Aus dem Filtrat des weissen Niederschlags scheidet sich bei längerem Stehen eine flockige, apfelgrüne Substanz aus. Sie wird abfiltriert und bis zur Farblosigkeit des Waschwassers ausgewaschen, bei 100° getrocknet. Sie stellt nach mehreren Analysen ein Hydratationsproduckt des basischen Kupferchlorides dar, wie es durch Luftoxydation aus Kupferchlorür entsteht. Die qualitative Untersuchung ergab An-

wesenheit von Kupfer und Chlor, dagegen kein Ammoniak oder Hydroxylamin.

I. 0,1560 gr Substanz gaben 0,0928 gr Cu
II. 0,1789 gr „ „ 0,1066 gr Cu
III. 0,1326 gr „ „ 0,0917 gr Ag Cl
IV. 0,1988 gr „ „ 0,1353 gr Ag Cl

	I.	II.	III.	IV.
Cu	59,52	59,63	—	—
Cl	—	—	17,23	16,95

Eine Wasserbestimmung ergab 7,95% H_2O. Rechnet man den Rest als Sauerstoff, so kommt man zu der Formel $Cu_2Cl(OH)_3$. Da das Kupfer nicht in einwertiger Form, sondern als Kuprisalz vorhanden, was sich beim Kochen der Salzsäurelösung mit NaOH ergibt muss die empirische Formel verdoppelt werden. Es liegt also Kupferoxychlorid $CuCl_2 . 3\,Cu(OH)_2$ vor, welches sich nach Vogel[1]) beim Stehen von feuchtem Kupferchlorür an der Luft bildet.

$CuCl_2 . 3\,Cu(OH)_2$

	ber.	gef.
Cu	59,29	59,57
Cl	16,70	17,09
H_2O	7,87	7,95

Die Analysendifferenzen rühren wahrscheinlich von minimalen Mengen Kupferchlorür her, die durch Waschen nicht vollständig entfernt werden konnten.

Das Filtrat des Kupferoxychlorides wurde auf dem Wasserbade eingeengt und die sich ausscheidenden Krystalle mehrmals mit Wasser umkrystallisiert. Sie stellten grünlichblaue, an den Ecken abgeschrägte Platten dar und waren, wie die Analyse ergab, Kupferammoniumchlorid.

I. 0,1201 gr Substanz gaben 0,0272 gr Cu
II. 0,3011 gr „ „ 0,6211 gr Ag Cl
III. 0,2968 gr „ „ 27,6 ccm Stickstoff bei 14° und 717 mm.

$CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$.

	ber.	gef. I.	II.	III.
Cu	22,74	22,65	—	—
Cl	51,21	—	51,39	—
N	10,11	—	—	10,31

[1]) Dinglers polyt. J. **136**,138.

In den Mutterlaugen lassen sich mit absolutem Alkohol noch geringe Mengen von Ammoniumchlorid nachweisen. Hydroxylaminreaktion wurde keine erhalten.

Die analysierten Substanzen rühren von mehreren analogen Versuchen her, bei denen die in Reaktion tretenden Mengen sowohl nach ihrem gegenseitigen als ihrem absoluten Gewichtsverhältnis variiert wurden.

Eine weitere Versuchsreihe wurde durchgeführt, bei welcher in die erwärmte Lösung des Hydroxylaminchlorhydrates nach und nach so viel Kupfer eingetragen wurde, als bei der Temperatur des Wasserbades sich auflöste. Die reagierenden Mengen waren dann durchschnittlich $^3/_4$ Moleküle Kupfer auf 2 Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat

Einer Lösung von 11 gr Hydroxylaminsalz in 40 ccm Wasser wurde eine kleine Portion metallisches Kupfer zugesetzt. Die Temperatur der Lösung im Kölbchen betrug 80°. Sofort erfolgte ziemlich starke Gasentwicklung, die beim Schütteln sich verstärkte. Das Gas war, besonders am Anfang, der Hauptsache nach, Wasserstoff. Die Flüssigkeit nahm eine blaue Färbung an, deren Intensität bei weiterem Hinzufügen von Kupfer sich steigerte. Stickoxyd konnte nicht nachgewiesen werden. Bei Zugabe der letzten Portionen Kupfer ging die blaue Farbe in tiefbraun über, wie es hochkonzentrierte Lösungen von Kupferchlorid mit Ammoniumchlorid zeigen. Die Reaktion wurde dann als beendet angesehen, zumal Kupfer nicht mehr aufgenommen wurde.

Ueberliess man die durch ein heiss gehaltenes Faltenfilter gegangene Lösung in einer Schale im evakuierten Exsikkator sich selbst, so begannen sich grüne, anscheinend rhombische Plättchen abzuscheiden. Dieselben wurden nach mehrmaligem Umkrystallisieren blau und erwiesen sich als Kupferammoniumchlorid. In den Mutterlaugen liess sich kein Hydroxylamin nachweisen.

I.	0,1532 gr Substanz gaben	0,0345 gr Cu
II.	0,2301 gr „ „	0,4747 gr Ag Cl
III.	0,3004 gr „ „	27 ccm Stickstoff bei 7° und 719 mm.

$CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$

	ber.	gef.
Cu	22,74	22,50
Cl	51,21	51,39
N	10,11	10,30

In diesem Falle war nur die Hälfte der berechneten Kupfermenge zugefügt worden.

Einer erwärmten Lösung, die 10 gr Hydroxylaminchlorhydrat in 35 ccm Wasser enthielt, wurden in mehreren grösseren Portionen 6 gr reduciertes Kupfer zugesetzt, von dem ein kleiner Teil ungelöst blieb. Es wurde in ein erwärmtes Becherglas decantiert und die tiefbraune Flüssigkeit einer langsamen Abkühlung überlassen. Nach kurzer Zeit schieden sich weisse Krystalle ab, deutlich als Tetraeder erkennbar, die sich bei erneutem Kochen wieder lösten. Die Flüssigkeit behielt ihre tiefbraune Färbung. Die in Lösung gegangenen Krystalle schieden sich beim Stehen in einem mit Bunsenventil versehenen Kölbchen wieder langsam aus. Sie wurden sogleich abgesaugt und mit stark verdünnter Salzsäure und kaltem absolutem Alkohol mehreremals durchgewaschen. Wasser rief sofort Zersetzung hervor, verbunden mit Farbenumschlag in gelb und rot. Sie enthielten nur Kupfer und Chlor.

I. 0,1672 gr Substanz gaben 0,1086 gr Cu
II. 0,3248 gr „ „ 0,4547 gr AgCl

Cu_2Cl_2	ber.	gef. I.	II.
Cu	64,95	64,94	—
Cl	35,05	—	34,87

Beim Stehen an der Luft schied die mit Kupfer völlig gesättigte Lösung eine Mischung von Kupferchlorür und Kupferoxychlorid aus, die aus verschiedenen Versuchen analysiert wurde, ohne übereinstimmende Resultate zu liefern.

Das Filtrat des Kupferchlorürs gab nach mehrmaligem Umkrystallisieren die Plättchen des Kupferammoniumchlorids, $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$.

Aus den braunen Lösungen schied sich beim Verdünnen mit Wasser das Kupferchlorür als weisse Masse ab, während in Lösung Kupferammoniumchlorid und etwas

Kupferchlorid bleiben. Die Flüssigkeit verlor die braune Färbung und wurde bläulich.

Kupferchlorür, Kupferammoniumchlorid und Kupferoxychlorid sind die Körper, die bei Einwirkung des Kupfers auf die wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat unter verschiedenen Temperaturen entstehen. Es konnte die Bildung eines den Zink-, Magnesium- oder Kadmiumsalzen analogen Additionsproduktes $CuCl_2.2NH_2OH$ oder $Cu_2Cl_2.2NH_2OH$ nicht beobachtet werden. Dass aber ersterer intermediär entsteht, muss aus der Entwicklung von Wasserstoff geschlossen werden, die mit Beginn der Reaktion einsetzt. Eine quantitative Untersuchung dieses Vorgangs führte zu keinem Resultate, da die gebildeten Volumina keinen regelmässigen Zusammenhang mit den verwendeten Mengen des Ausgangsmaterials aufwiesen. Auch die bei der Selbstzersetzung des Hydroxylaminchlorids auftretenden Gase konnten nicht messend verfolgt werden, da das Kupfer unregelmässig die Zersetzung beschleunigte. Eine genaue Formulierung der geschilderten Vorgänge ist aus allen diesen Gründen nicht möglich.

Bei der Einwirkung des Kupfers auf die Salzlösung entsteht zunächst das Kuprisalz als Zwischenprodukt:

$$Cu + 2NH_2OH\,HCl = CuCl_2.2NH_2OH + H_2$$

Dass das Kupfer in die zweiwertige Stufe übergeht, geht daraus hervor, dass die Reaktionsflüssigkeit bei mässiger Temperatur bereits eine bläuliche Farbe annimmt, auch wenn, um jede Oxydation auszuschliessen, mit ausgekochtem Wasser und in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wurde. Auf den so gebildeten Körper wirken nun sowohl das angelagerte Hydroxylamin als das noch unveränderte Hydroxylaminsalz reduzierend ein. Während ersteres in bekannter Weise[1]) dabei in Stickoxydul übergeht, reagiert letzteres unter vorwiegender Bildung von Stickoxyd. Dies wurde in einer Reihe von Versuchen nachgewiesen, in denen wechselnde Mengen von Kupferchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat in Reaktion gebracht wurden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist nur schwache Entwicklung von Gas zu be-

[1]) Donath, Wiener Acad. Ber. **75**,566; Meyeringh Ber. **10**,1940.

merken; dieselbe wird stark bei leichtem Erwärmen. Werden die Lösungen im Molekularverhältnis $1 NH_2OHHCl$ zu $3 CuCl_2$ in ziemlicher Konzentration in einer Krystallisierschale gemischt und in einem Exsikkator dem Vakuum ausgesetzt, so entweicht aller Stickstoff in Gasform als Stickoxyd und es hinterbleibt eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür, welches bei längerer Berührung mit Sauerstoff als Kupferchlorid auskrystallisiert. Die Reaktionsgleichung ist also:

$$6 Cu Cl_2 + 2 NH_2OH HCl = 3 Cu_2Cl_2 + 8 HCl + 2 NO.$$

Der nach der auf vorhergehender Seite befindlichen Formel entwickelte Wasserstoff vermag ferner Hydroxylaminsalz in geringer Menge zu Ammoniumsalz zu reduzieren. Bei der Zersetzung des durch das Kupfer freigemachten Hydroxylamins infolge Zersetzung des Kuprisalzes entstehen ebenfalls Ammoniak und Ammoniumchlorid. Die freie Salzsäure vermag das gebildete Kupferchlorür in Lösung zu erhalten, auch neues Kupfer in Lösung zu bringen. Gleichzeitig erfolgt durch den Luftsauerstoff und wahrscheinlich auch durch die salpetrige Säure, die sich in geringen Mengen beim Zerfall des Hydroxylamins bildet, eine teilweise Oxydation. Bei genügender Konzentration entsteht dieselbe tiefbraune Färbung, wie bei starken Lösungen von Kupferchlorid und Ammoniumchlorid. Bei Zufügen von Wasser muss sich das Kupferchlorür abscheiden, Kupferchlorid—Ammoniumchlorid und Kupferchlorid in Lösung bleiben Das Kupferoxychlorid entsteht aus dem Kupferchlorür, wenn die mit diesem gesättigte Lösung an der Luft stehen gelassen wird

Die Unbeständigkeit des Hydroxylamins und seines Salzes und die daraus folgende Neigung, reduzierend zu wirken, sind also die Ursachen, warum hier kein Körper entstehen konnte, der einen Hydroxylaminrest enthält

3. Kupfer und Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung.

Lässt man auf eine gesättigte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol reduciertes Kupfer einwirken und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, so bemerkt man zunächst keine Reaktion. Bei längerem Stehen färbt sich

die Lösung unter Gasentwicklung grünlich und setzt einen feinverteilten grünen Niederschlag ab. Verdünnt man dann mit Wasser, so scheidet sich Kupferchlorür ab, während Kupferammoniumchlorid gelöst bleibt. Der Niederschlag besteht aus basischem Kupferoxychlorid, dessen Analyse jedoch keine atomistisch definierten Resultate gab. Dass die Ausscheidung des Kupferchlorürs erst bei Zusatz von Wasser erfolgt, rührt davon her, dass dieses Salz in Alkohol löslich ist.

Wiederholt man den Versuch, indem man auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, so erfolgt unter starker Gasentwicklung völlige Aufnahme des Kupfers, ohne dass die Farbe der Flüssigkeit (farblos) sich ändert. Sie setzt bei langsamem Erkalten eine Masse von Krystallen ab, welche unter dem Mikroskop kleine Plättchen und charakteristische spiessige Nadeln des Hydroxylaminchlorhydrates zeigen. Die Farbe der Krystalle geht, auch bei raschem Absaugen, an der Luft in hellgrau, rosa und zuletzt in violett über, während das Filtrat sich grün färbt und bei längerem Stehen eine zweite Krystallisation liefert. Dieselbe besteht aus grünen Würfeln und tiefgrünen unregelmässigen Platten. Während die ursprüngliche alkoholische Lösung mit Wasser Kupferchlorür liefert, ist dies bei dem Filtrat nicht mehr der Fall, welches auch mit Natronlauge oder Nitroprussidnatrium keine Reaktion auf Kuprojon mehr liefert.

Es wurde nun eine grosse Anzahl von Versuchen unter Variation der Ausgangsbedingungen angestellt, um die erste Krystallisation frei von Hydroxylaminsalz, die zweite völlig homogen zu erhalten.

Folgende beide Methoden erwiesen sich am geeignetsten, zu reinen Körpern zu gelangen.

10 gr Hydroxylaminchlorhydrat wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 35 ccm absolutem Alkohohl überschichtet und auf dem Wasserbade bei ca 80° erhalten. Dann wurde in kleinen Portionen das Kupfer zugesetzt. Es geht unter Gasentwicklung in Lösung, zugleich auch das Hydroxylaminsalz. Die beiden reagierenden Substanzen ballen sich zu kleinen Klümpchen zusammen, aus denen

die Gasblasen emporsteigen Zuletzt entsteht eine schwere ölartige Flüssigkeit, die in Tropfen am Boden des Gefässes liegt. Diese verschwindet allmählig, indem sie in Lösung geht. Dann wurde von neuem Kupfer zugegeben und solange fortgefahren, bis es unangegriffen am Boden des Gefässes lag. Dann waren 3,4 — 3,5 gr Kupfer verbraucht worden. Der mit einem Bunsenventil versehene Kolben wurde langsam erkalten gelassen, der entstandene Krystallniederschlag an der Saugpumpe möglichst schnell filtriert und ein zweites Mal in der ungefähr fünffachen Menge absoluten Alkohols gelöst. Von den ersten Abscheidungen dieser verdünnten Lösung, welche hauptsächlich aus unverändertem Hydroxylaminsalz bestand, wurde abfiltriert und die währenddessen eingetretene grünliche Färbung der Flüssigkeit durch Zusatz von möglichst wenig Hydroxylaminchlorhydrat wieder zum Verschwinden gebracht. Dann wurde die Lösung im festverschlossenen Kolben über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedene Krystallmasse besass fast rein weisse Farbe. Nach dem Absaugen und kurzem Waschen mit wenig schwach verdünntem Alkohol wurde sie im evakuierten Exsikkator getrocknet. Unter dem Mikroskop zeigte sie ziemlich unregelmässig begrenzte farblose Plättchen. Zur völligen Reinigung wurde hierauf noch einmal unter Aufkochen in absolutem Alkohol gelöst und mit gewöhnlichem Aether fraktionierend gefällt. Die mittleren Fällungen wurden nach genügendem Waschen mit Aether-Alkohol (10:1) im Exsikkator getrocknet. Die so erhaltene Substanz besass kaum mehr krystallinische Struktur und wurde, auch bei schnellstem Operieren, durch oberflächliche Oxydation schwach rötlich gefärbt. Jedoch gelang es trotz aller angewendeten Sorgfalt nur in wenigen Fällen von den zahlreichen Versuchen, das Produkt, welches ein kompliziertes Doppelsalz von Kupferchlorür und Ammoniumchlorid darstellt, ähnlich den von Ritthausen[1]) und Wells[2]) beschriebenen Körpern, so zu erhalten, dass einfachere Formeln abgeleitet werden konnten.

[1]) J. pr. Ch. **59**,369.

[2]) Ztschr. anorg Ch. **10**,157.

Als bestimmt isoliert und völlig einheitlich konnte ein Körper angesehen werden, der mehreremals sich in verhältnissmässig grösseren Mengen vorfand.

I.	0,0456 gr	Substanz gaben	0,0191 gr Cu
II.	0,1680 gr	„ „	0,3134 gr AgCl
III.	0,1595 gr	„ „	13,45 ccm Stickstoff bei 16° u. 724 mm
IV.	0,1312 gr	„ „	0,0545 gr Cu
V.	0,1401 gr	„ „	0,2622 gr AgCl
VI.	0,1362 gr	„ „	11,4 ccm Stickstoff bei 12° u. 712 mm

	I.	IV.	III.	II.	V.	VI.
Cu	41,98	41,53	—	—	—	—
Cl	—	—	—	46,48	46,63	—
N	—	—	9,33	—	—	9,30

Daraus berechnet sich die empirische Formel $CuCl_2N$. In dieser Substanz ist aber, wie die qualitative Untersuchung beweist, das Kupfer nur in einwertigem Zustand vorhanden, es muss daher diese Formel verdoppelt werden und man kommt dann zu

$Cu_2Cl_2 . 2NH_4Cl$ Kupferchlorürsalmiak.

	ber.	gef. im Mittel
Cu	41,44	41,75
Cl	46,71	46,55
N	9,21	9,31

Eine Ammoniakbestimmung ergab 11,30% anstatt des berechneten Wertes 11,16%.

Die Substanz war mit Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt, ein zweites Mal gelöst und der mittlere Anteil der nochmaligen Aetherfällung mit Aether-Alkohol (10:1) gewaschen, im Exsikkator getrocknet. Unter dem Miskroskop mikrokrystallinische Blättchen. Die Farbe war weiss mit einem Stich ins rötliche.

Die Substanz gibt in Alkohol gelöst und mit viel Wasser verdünnt einen weissen Niederschlag von Kupferchlorür, der sich beim Kochen in Kupferoxydul verwandelt. Mit wenig Wasser ausgeschieden löst er sich beim Kochen wieder farblos auf. Die Lösung des Kupferchlorür-Ammoniumchlorids wird beim Stehen an der Luft allmählich grünblau und gibt nach längerer Zeit nur mehr die Reaktion

des zweiwertigen Kupfers. Beim Erhitzen auf 220° entweichen Ammoniak und Salzsäure und es hinterblieb schwarzes Kupferoxyd.

Die Analysen der analog erhaltenen Substanzen geben sehr komplizierte atomistische Formeln, die auf Verunreinigung mit Ammoniumchlorid oder Ueberschuss von Kupferchlorür hindeuten. Wenn auch der makro- und mikroskopische Befund dieser Körper ihre völlige Einheitlichkeit ergibt und die von verschiedenen Autoren[1]) aufgestellten, äusserst verwickelt gebauten Additionsprodukte von Kupfer mit Ammoniumchlorid die Annahme nicht zurückweisen, dass hier ähnliche vorliegen, so dürfte es doch geratener sein, auf die Anführung weiterer zu verzichten.

Das Filtrat des Kuproammoniumchlorides färbt sich rasch tiefgrün und scheidet bei längerem Stehen an der Luft an den Wänden und am Boden des Gefässes Krystalle ab, die unter dem Mikroskop grüne Würfel vermischt mit formlosen Teilchen zeigen. Man erhält die ersteren ziemlich rein, wenn man zu dem Filtrat noch heissen Alkohol hinzufügt und dann in Berührung mit der Atmosphäre mehrere Tage stehen lässt. Mit einer starken Federfahne wird dann die inzwischen gebildete Krystallkruste abgestossen, auf dem Filter gesammelt und mit 96%igem Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos geworden und mit Natronlauge und Silbernitrat keine Reaktion auf Kupfer und Chlor mehr liefert. Dann wird durch Aether der Alkohol verdrängt und im Exsikkator getrocknet.

Es wurden auf diese Weise zwei Substanzen isoliert, die Additionsprodukte von Kupfer mit Ammoniak und Ammoniumchlorid darstellten.

I.	0,1058 gr	Substanz gaben	0,0325 gr Cu
II.	0,1346 gr	„ „	0,0413 gr Cu
III.	0,1547 gr	„ „	0,3250 gr AgCl
IV.	0,1577 gr	„ „	19,6 ccm Stickstoff bei 714,5 mm und 11°
V.	0,1581 gr	Substanz gaben	19,4 ccm Stickstoff bei 718,5 mm und 12°

[1]) Deherain, Compt. rend. **55**,508. Chem. News. **33**,19.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Cu	30,71	30,68	—	—	—
Cl	—	—	52,34	—	—
N	—	—	—	13,8	13,76

Da der qualitative Befund nur Anwesenheit von zweiwertigem Kupfer ergab, lässt sich die empirische Formel $CuCl_3N_2$ auflösen in

$CuCl_2 . NH_3 . NH_4Cl$.

	ber.	gef. im Durchschnitt
Cu	30,8	13,69
Cl	52,08	52,34
N	13,69	13,78

Tiefgrüne Würfel. An der Luft ziemlich beständig. Mit Wasser unter Abscheidung von Oxydhydrat zersetzt. In Alkohol auch beim Kochen fast unlöslich. Gibt man jedoch einige Krystalle Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, so tritt Lösung ein unter Entwicklung von Stickoxyd. Das Kuprisalz wird dabei reduziert und man erhält eine farblose Lösung, die in ihren Eigenschaften der ursprünglichen Kondensationslösung gleichartig ist. Sie liefert mit Wasser einen Niederschlag von Kupferchlorür und mit Natronlauge Kupferoxydul. Bei längerem Stehen wird sie wieder grün und scheidet die grünen Würfel aus. Beim Erhitzen auf über 200° entweichen Ammoniak und Salzsäure und es hinterbleibt schwarzes Kupferoxyd. In verdünnten Säuren und in Ammoniak löst sich die Substanz auf.

Die zweite hier isolierte Substanz stellt ein komplicierter gebautes Additionsprodukt von Kupferchlorid, Ammoniak und Ammoniumchlorid dar. Sie wurde aus einigen Versuchen gewonnen, die mit 15 gr Hydroxylaminchlorhydrat und einem grossen Ueberschuss von reduziertem Kupfer vorgenommen waren. Das Filtrat der Kuprosalzkrystallisation wurde sofort mit Aether behandelt und der Niederschlag in Alkohol gelöst. Durch Abdestillieren des Alkohols wurde die Lösung konzentriert, mittels Filtrieren von den ausgeschiedenen Krystallen getrennt und dann an der Luft erkalten gelassen. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich eine an den Wänden des Gefässes festhaftende tiefgrüne

Krystallkruste gebildet Sie wurde mittels eines Glasstabes abgestossen, wie oben ausgeführt, gewaschen und getrocknet.

I.	0,1086 gr	Substanz gaben	0,035 gr Cu
II	0,2988 gr	„ „	0,0962 gr Cu
III.	0 2403 gr	„ „	0,4406 gr Ag Cl
IV.	0,2513 gr	„ „	0,4613 gr Ag Cl
V.	0,1282 gr	„ „	20,5 ccm Stickstoff bei 718 mm und 14°
VI.	0,1001 gr	„ gaben	16,4 ccm Stickstoff bei 713 mm und 17°

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Cu	32,23	32.2	-	—	—	—
Cl	—	—	45,69	45,73	—	—
N	-	—	—	-	17,75	17,81

Eine Ammoniakbestimmung ergab 21,68% Ammoniak an Stelle von 21,82 der Theorie. Berechnet man aus diesen Zahlen eine empirische Formel, so erhält man $Cu_2 Cl_5 N_5$. Dies gibt, da nach der qualitativen Untersuchung weder Kupferoxydul noch Hydroxylamin nachzuweisen sind, die aufgelöste Formel

$2(CuCl_2\ 2NH_3)\ NH_4Cl$.

	gef.	ber. im Durchschnitt
Cu	32,35	32,21
Cl	45,57	45,71
N	17,97	17,78

Würfel von tiefgrüner Farbe, an der Luft ziemlich unveränderlich. Löslich in Ammoniak und verdünnten Mineralsäuren. Fast unlöslich in Alkohol Suspendiert man die Substanz in heissem Alkohol und setzt etwas Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, so tritt völlige Lösung ein. Das Salz wird unter Entwicklung von Stickoxyd reduziert und die so erhaltene Lösung ist farblos. Bei Zusatz von Wasser fällt Kupferchlorür aus, das beim Kochen, wenn nicht zuviel Wasser zugegeben wurde, sich wieder löst. Bei längerem Stehen wird die Flüssigkeit grüngelb und es bilden sich von neuem die würfelförmigen Krystalle. Dieselben zeigten jedoch bei der Analyse meist einen höheren Stickstoffgehalt, der auf der Anlagerung von ent-

standenem Ammonsalz beruht. Eine Entfernung desselben ist, auch bei anhaltendem Waschen mit Alkohol nicht möglich gewesen. Durch Wasser wird die Substanz ebenfalls zersetzt.

Die zweite Methode unterscheidet sich von der im Vorhergehenden ausgeführten in zwei Punkten. Es wurde erstens bedeutend mehr Alkohol angewandt und das Hydroxylaminchlorhydrat nicht mit diesem überschichtet, sondern abwechselnd mit Kupfer in kleinen Portionen eingetragen, wobei neuer Zusatz erst dann erfolgte, wenn die Lösung keine unverbrauchten Substanzen mehr zeigte.

In einem $^1/_2$l Erlenmeyerkolben wurden 200ccm absoluter Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und Hydroxylaminchlorhydrat und Kupfer in kleinen Anteilen eingeschüttet. Das Salz löste sich anfänglich schneller, später langsamer auf und das Kupfer ging unter Entwicklung von Wasserstoff und Stickoxydul in Lösung. Mit dem abwechselnden Eintragen der beiden Substanzen wurde so lange fortgefahren, bis 20 gr Hydroxylaminchlorhydrat verbraucht waren. Wenn dann die letzten Anteile des Kupfers unangegriffen am Boden liegen blieben, wurde die Reaktion als beendet angesehen. Während der ganzen Operation blieb die Lösung, so lange sie heiss war, völlig farblos, bei kurzem Entfernen von dem Wasserbade wurde sie schnell bläulich und grün. Der verdampfte Alkohol wurde in angemessenen Zwischenräumen wieder ersetzt.

Die heisse Reaktionsflüssigkeit wurde dann im verschlossenen Kolben oder in einer Krystallisierschale im rasch evakuierten Exsikkator langsam erkalten gelassen. Dabei setzte sich eine meist schwach grünlich gefärbte Krystallmasse ab, die an der Pumpe schnell abgesaugt wurde. Durch Waschen mit absolutem Alkohol, der einen Teil wieder löste, wurde sie völlig weiss. An der Luft nahm die Substanz allmählich eine grauviolette Farbe an, die beim Kochen mit Alkohol in tiefviolett überging. Unter dem Mikroskop zeigte sie kleine Platten, vermischt mit spiessigen Krystallen unveränderten Hydroxylaminchlorhydrates. Um dieses zu entfernen, wurde die Masse noch

einmal mit etwas Kupfer und absolutem Alkohol aufgekocht. Dabei ging die Farbe in weiss über. Dann wurde schnell abgesaugt, mit Alkohol einmal gewaschen und getrocknet. Die zur Analyse verwendeten Substanzen besassen dann einen Stich ins Graue, Hydroxylaminchlorhydratkrystalle waren nicht mehr zu bemerken. Die Zusammensetzung war meist eine sehr komplicierte und variierte, je nachdem das Kupfer in grösseren Anteilen, grösserer Menge und unter längerem Erwärmen zugesetzt worden war. Die Menge des Metalles variierte bei allen Versuchen zwischen 3 und 6 gr Kupfer auf 10 gr Hydroxylaminchlorhydrat.

Die oben[1]) beschriebene Verbindung $Cu_2Cl_2.2NH_4Cl$ wurde auch hier isoliert und zwar bei Einwirkung von 4,3 gr Kupfer auf 8 gr Hydroxylaminchlorhydrat.

Mit 7 gr Kupfer auf 20 gr Hydroxylaminsalz wurde eine Substanz dargestellt, die folgende Zahlen lieferte:

I.	0,1051 gr	Substanz	gaben	0,0475 gr Cu
II.	0,1095 gr	„	„	0,0494 gr Cu
III.	0,2212 gr	„	„	0,3745 gr AgCl
IV.	0,2240 gr	„	„	0,3820 gr AgCl
V.	0,1810 gr	„	„	15,8 ccm Stickstoff bei 723 mm und 13°
VI.	0,1461 gr	„	„	12,9 ccm Stickstoff bei 708 mm und 11°

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Cu	45,21	45,15	—	—	—	—
Cl	—	—	42,18	42,48	—	—
N	—	—	—	—	9,82	9,78

Sucht man aus diesen Werten eine Formel zu berechnen, so findet man zunächst, dass Kupfer und Ammoniak in gleicher Anzahl vertreten sind und dass sich die Chlormenge dazu verhält wie 5:3. Man gelangt unter Rücksichtnahme darauf, dass das Kupfer nur in einwertiger Form vorhanden ist, zu der Formel (verdoppelt)

[1]) Siehe Seite 23.

$3\,Cu_2Cl_2.4NH_4Cl.2\,NH_3$

	ber.	gef. im Durchschnitt
Cu	45,05	45,18
Cl	42,31	42,33
N	10,01	9,80

Weissliche mikroskopische Blättchen mit einem Stich ins graue. An feuchter Luft wenig beständig. In Wasser unlöslich in der Kälte, in der Wärme Abscheidung von Kupferoxydul. In absolutem Alkohol schwer löslich. Bei Zusatz von Wasser aus dieser Lösung Abscheidung von Kupferchlorür, das sich in wenig Wasser wieder löst. Die alkoholische Lösung wird beim Stehen an der Luft grüngelb und scheidet allmählich die tiefgrünen Würfel der Kupriammoniakadditionsprodukte ab, vermengt mit formlosen Massen; eine Analyse dieser Substanzen gab kein bestimmtes Resultat.

Die Substanz schliesst sich an das von Wells und Hurlburt[1]) dargestellte Produkt $3\,Cu_2Cl_2.4NH\,Cl_4$ an, welches durch Erhitzen salzsaurer Lösungen von Kupferchlorür und Ammoniumchlorid erhalten wurde. Dieses hat hier noch zwei Ammoniakreste hinzuaddiert. Beide Körper lösen sich in Salzsäure zu farblos und geben bei längerem Stehen Lösungen, die in grün übergehen.

Die Filtrate der Kuprosalze wurden nach zwei Methoden behandelt: Aetherfällung oder Krystallisation.

Zuerst blieben sie längere Zeit im offenen Erlenmeyerkolben stehen, bis die Farbe der Flüssigkeit in grüngelb übergegangen war und keine Reaktion auf Kuprosalz mehr erhalten wurde. Dies zeigte die vollendete Oxydation an.

Dann wurde nach der ersten Methode mit Aether gefällt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, noch einmal in Alkohol gelöst und ein zweites Mal der fraktionierten Fällung unterworfen. Diese wurde dann in Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen.

Im andern Falle wurde durch Abdestillieren von Alkohol konzentriert, von dem Ausgeschiedenen abfiltriert und stehen gelassen. Die tiefgrünen, würfelförmigen Kry-

[1]) Ztschr. anorg. Ch. **10**,137.

stalle haften fest an der Glaswand, werden mit einem Glasstabe abgestossen, auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol bis zum Verschwinden der Kupfer- und Chlorreaktion gewaschen und mit Aether der Alkohol verdrängt.

Zwei neue Körper wurden hier neben den oben aufgeführten isoliert.

I. 0,2753 gr Substanz gaben 0,0854 gr Cu
II. 0,1040 gr „ „ 0,0320 gr Cu
III. 0,3101 gr „ „ 0,5765 gr Ag Cl
IV. 0,1947 gr „ „ 0,3639 gr Ag Cl
V. 0,2743 gr „ „ 35,3 ccm Stickstoff bei 724,5 mm und 15°
VI. 0,2175 gr „ gaben 44,7 ccm Stickstoff bei 724 mm und 13°

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Cu	31,02	30,77	—	—	—	—
Cl	—	—	46,31	46,56	—	—
N	—	—	—	—	18,19	18,26

Auch hier gab Natronlauge nur braunes Kupferoxydhydrat, also Anwesenheit von zweiwertigem Kupfer. Die aus obigen Zahlen errechnete empirische Formel gibt demnach

3 ($CuCl_2$. 2 NH_3) 2 NH_4Cl.

	ber.	gef. im Durchschnitt
Cu	30,93	30,80
Cl	46,48	46,43
N	18,33	18,23

Tiefgrüne Würfel, in ihrem Verhalten den bisher erwähnten Kupferchloridammoniak-Additionsprodukten gleichartig.

Diese Substanz bildete sich vorzugsweise in dem Filtrat der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit. Aetherfällung gab die folgende.

I. 0,1097 gr Substanz gaben 0,0373 gr Cu
II. 0,2300 gr „ „ 0,0784 gr Cu
III. 0,2050 gr „ „ 0,0692 gr Cu
IV. 0,1519 gr „ „ 0,2724 gr Ag Cl
V. 0,2153 gr „ „ 0,3861 gr Ag Cl
VI. 0,1548 gr „ „ 24,3 ccm Stickstoff bei 724 mm und 16°
VII. 0,2105 gr „ gaben 3,35 ccm Stickstoff bei 719 mm und 15°

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Cu	34,00	34,09	33,76	—	—	—	
Cl	—	—	—	44,68	44,68	—	—
N	—	—	—	—	—	17,42	17,62

Diese Zahlen führen auf die Formel
$3(CuCl_2\ 2NH_3)\ NH_4Cl$, denn das Kupfer ist nur in zweiwertiger Form vorhanden.

	ber.	gef. im Durchschnitt
Cu	33,90	33,95
Cl	44,58	44,68
N	17,58	17,52

Tiefgrüne Würfel. Das Verhalten gegen Alkohol, Wasser usw. ist auch hier das gleiche wie bei den bisher beschriebenen Körpern.

Die Mengen, in denen diese erhalten wurden, waren im Verhältniss zu dem Ausgangsmaterial meist geringe. Die Reinigung der Kuprosalze hauptsächlich war mit sehr grossen Substanzverlusten verbunden. Aus den Filtraten derselben wurden auch bei langem Stehen nur wenige Gramm erhalten und in vielen Fällen waren diese verunreinigt durch Mischung verschieden konstituierter Additionsprodukte, so dass die Analysen dieser Substanzen zu keinen fixierbaren Resultaten führten.

Die Ausbeuten betrugen, auf die angewendete Kupfermenge berechnet, selten mehr als 10% und wenn, um die Ausbeute zu steigern, Versuche mit sehr grossen Mengen angestellt wurden, so zeigte die Erfahrung, dass durch die lange Zeitdauer und die Intensität der Reaktion die Reinheit der gesuchten Körper erheblich beeinflusst wurde.

Die theoretische Deutung der zu den dargestellten Substanzen führenden Reaktionen wird eine ziemlich komplicierte. Denn die Einwirkung des Kupfers auf das Hydroxylaminsalz muss kombiniert werden mit der Selbstzersetzung, die, wie oben in einigen Experimenten nachgewiesen wurde, diese Salze selbst beim Kochen in Lösung von Wasser und auch von Alkohol erleiden. Dazu kommt noch, dass, wie ebenfalls ausgeführt wurde und wie schon bei

Kupfersulfat Lossen[1]) konstatierte, die Salze des zweiwertigen Kupfers auch in neutraler Lösung von Hydroxylaminsalzen reduziert werden. Auch die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins muss nach Tanatar[2]) und Haber[3]) in Betracht gezogen werden. Wenn auch hier kein Körper isoliert wurde, der einen Hydroxylaminrest enthielt, so ist das auf die Unbeständigkeit des Hydroxylamins zurückzuführen, die bei Gegenwart leicht reduzierbarer Verbindungen naturgemäss eine viel grössere wird. Dass die in vorhergendem Abschnitt beschriebenen, neu isolierten Substanzen nur in der alkoholischen Lösung entstehen können, ist darauf zurückzuführen, dass, wie bereits Ritthausen[4]) und neuerlich Kohlschütter, feststellten, alle Kupferchloridammoniakverbindungen in Alkohol unlöslich sind, während sie von Wasser zersetzt werden.

Folgende hieher gehörige Substanzen sind bereits früher beschrieben worden:

$CuCl_2 . 2NH_3 . 2NH_4Cl$ (Ritthausen[5]) erhalten aus dem Filtrat der Lösung, in der Kupfer auf Ammoniumchlorid einwirkte.

$Cu_2Cl_2 . 4NH_4Cl$ und $3Cu_2Cl_2 . 4NH_4Cl$ (Wells[6]) aus salzsauren Lösungen von Cu_2Cl_2 und NH_4Cl.

Hieher gehören auch die Versuche von Carnelly[7]) über die Löslichkeit des Kupfers in Salzlösungen, in denen aber bestimmte Substanzen nicht isoliert wurden.

Ueber den Mechanismus der Reaktion in der alkoholischen Lösung gilt das oben[8]) gesagte. Was den Uebergang der Kuproammoniumverbindungen in die Kupriform betrifft, wie er beim Stehen der Filtrate an der Luft vor sich geht, so ist derselbe umkehrbar. Denn alle Körper mit zweiwertigem Kupfer lösen sich bei Zusatz von Hydro-

[1]) Ber. 8,357.
[2]) Ber. **32**,241.
[3]) Ber. **29**,2444.
[4]) Ritthausen, J. pr. Chem. **59**,369.
[5]) l. c. 373.
[6]) Ztschr. anorg. Ch. **10**,137.
[7]) Chem. News **33**,199 und 35,82. Journ. chem. Soc. **30**,I.
[8]) Seite 19. ff.

xylaminsalz farblos auf. Die Lösung enthält Kuprosalz und gibt mit Wasser, Natronlauge dieselben Reaktionen wie die ursprüngliche Kondensationslösung. Quantitativ war der Uebergang der beiden Reihen von Additionsprodukten nicht zu verfolgen.

4. Kupfer und Hydroxylaminsulfat in trockenem Zustande.

Beim innigen Vermischen fein verteilten Kupfers mit trockenem Hydroxylaminsulfat findet auch nach längerer Zeit keine Reaktion statt. Eine schwach bläuliche Färbung zeigt oberflächliche Zersetzung an. Beim Erhitzen erfolgt unter Zischen, Gasentwicklung und Ausstossung von Ammoniumchloriddämpfen eine Einwirkung. Die Wände des Gefässes bedecken sich mit einer gelbroten Masse, der Hauptanteil ist blau gefärbt und löst sich in Wasser. Er gibt Reaktion auf zweiwertiges Kupfer, Ammoniak und Schwefelsäure. Hydroxylamin war, wie vorauszusehen, nicht mehr nachzuweisen. Das gelbe Pulver löste sich in wenig konzentrierter Salzsäure und gab beim Verdünnen mit Wasser Kupferchlorür. Die Reaktion verläuft analog der mit Hydroxylaminchlorhydrat, nur viel weniger heftig.

5. Kupfer und Hydroxylaminsulfat in wässriger Lösung.

10 gr Sulfat (2 Mol.) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und 3,8 gr Kupfer (1 Mol.) eingetragen. Der Kolben blieb bei Zimmertemperatur stehen. Unter schwacher Gasentwicklung (Wasserstoff und Stickoxyd) ging Kupfer in Lösung, wobei die Farbe in grün und dann in blau überging. Am Boden lag neben unverändertem Kupfer ein grünlicher Niederschlag von basischem Kupfersulfat, wie es bei Einwirkung von Kupferoxyd auf Kupfersulfat entsteht. Eine Analyse desselben führte zu keinem bestimmten Resultat, da es von dem beigemengten metallischen Kupfer sich nicht trennen liess. Die Lösung enthielt zweiwertiges Kupfer, Ammoniak und Schwefelsäure. Hydroxylamin war nach mehrtägiger Dauer

des Versuches nicht nachzuweisen. Auch schweflige Säure war nicht nachzuweisen.

Eine Reihe von Versuchen wurde in der Wärme vorgenommen. Das Sulfat wurde auf dem Wasserbade gelöst und Kupfer in kleinen Portionen so lange eingetragen, bis die letzten Anteile unverändert am Boden liegen blieben. Es war dann ungefähr ein halbes Molekül auf eineinhalb Moleküle Sulfat verbraucht worden. Die Lösung besass eine tiefblaue Farbe. Beim Konzentrieren auf dem Wasserbade lieferte sie eine blaue Krystallisation, die abfiltriert und zweimal umkrystallisiert wurde. Es liess sich die Gegenwart von zweiwertigem Kupfer, Ammoniak und Schwefelsäure konstatieren. Hydroxylaminreaktion wurde nicht erhalten.

$CuSO_4 (NH_4)_2 SO_4 . 6 H_2O$

I. 0,3186 gr Substanz gaben 0,0498 gr Cu
II. 0,2107 gr „ „ 0,0331 gr Cu
III. 0,3302 gr „ „ 0,3850 gr $BaSO_4$
IV. 0,2939 gr „ „ 0,3417 gr $BaSO_4$
V. 0,2395 gr „ „ 15,6 ccm Stickstoff bei 720 mm und 22°.
VI. 0,3102 gr „ gaben 20,9 ccm Stickstoff bei 720,5 mm und 23°.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Cu	15,63	15,69	—	—	—	—
SO_3	—	—	40,21	40,09	—	—
N	—	—	—	—	7,1	7,187

$CuSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6 H_2O$

	ber.	gef.
Cu	15,79	15,66
SO_3	40,10	40,15
N	7,18	7,14

Eine Krystallwasserbestimmung bei 120° ergab 27,19% H_2O gegenüber 27,06 der Theorie.

6. Kupfer und Hydroxylaminsulfat in alkoholischer Lösung.

Da sowohl Hydroxylaminsulfat als Kupferammoniumsulfat in absolutem Alkohol soviel wie unlöslich sind, so

bedeckt sich in einem Kolben mit absolutem Alkohol überschichtetes Hydroxylaminsulfat bei Zugabe von Kupfer allmählich mit einer Schichte des Reaktionsproduktes, die festhaftend eine weitere Einwirkung verhinderte. Wurde verdünnter Alkohol angewendet, so schied sich bei längerer Dauer des Versuches sowohl bei erhöhter als bei gewöhnlicher Temperatur am Boden des Gefässes eine tiefblaue konzentrierte Lösung aus. Von ihr wurde der Alkohol abgedunstet und das mehrfach umkrystallisierte Produkt analysiert. Es war ebenfalls Kupferammoniumsulfat mit 6 Wasser, mit dem es auch in der Krystallform übereinstimmte.

Es entstehen also auch hier nur Ammoniumsalze. Was die Erklärung der zu diesem Körper führenden Reaktion betrifft, so gilt das beim Hydroxylaminchlorhydrat Ausgeführte. Auch das Sulfat zersetzt sich beim Kochen in wässriger Lösung und gibt dabei Stickoxydul und Ammoniak ab. Mit Metall erwärmt liefert es unter dessen Aufnahme Wasserstoff. Hydroxylaminzwischenprodukte konnten auch hier nicht isoliert werden, obwohl die Eigenschaft des Kupfers, mit Sauerstoffsäuren nur Verbindungen der zweiwertigen Stufe zu geben (Ausnahme Kuprosulfit), dafür sprach, dass Reduktionsvorgänge die Zerstörung des Hydroxylamins nicht herbeiführen würden. Dagegen ist anzuführen, dass auch bei Abwesenheit von Hydroxylamin, welche durch die Nitroprussidnatriumprobe nachgewiesen wurde, Natronlauge einen gelben Niederschlag von Kupferoxydul fällte. Nachdem nun analog dem Chlorhydrat auch bei dem Sulfat Uebergang in die Kupriform anzunehmen ist, muss das Hydroxylamin reduciert haben und dadurch zerstört worden sein, so dass nur Doppelsalz von Kupfer und Ammonium auftrat. Die den in alkoholischer Lösung entstandenen Additionsverbindungen des Kupferchlorids analogen Sulfate konnten hier in der ähnlichen Weise nicht entstehen, da das Hydroxylaminsulfat sowohl wie Kupferammoniumsulfat in absolutem Alkohol unlöslich sind.

Reduction der Schwefelsäure durch Hydroxylamin oder den entwickelten Wasserstoff konnte nicht konstatiert

werden. Dies stimmt mit der Angabe Tanatar's[1]) überein, dass schweflige Säure durch Hydroxylaminsalz in Schwefelsäure und Ammoniak übergeht.

7. Kupfer und Hydroxylaminphosphat in trockenem Zustande.

Hydroxylaminphosphat kann mit Kupfer lange trocken vermischt bleiben, ohne dass auch nur oberflächlich Reaktion eintritt. Beim Erhitzen erfolgt unter heftigem Aufpuffen die Vereinigung beider Körper und es entsteht eine bläuliche Masse, durchsetzt mit Kupferoxydul und Kupferoxyd. Mit Wasser ist nur wenig in Lösung zu bringen, dagegen leicht mit verdünnter Salzsäure. In dieser lassen sich zweiwertiges Kupfer, Phosphorsäure und Ammoniak nachweisen, das Hydroxylamin war, wie in allen analogen Versuchen, völlig zerstört worden.

8. Kupfer und Hydroxylaminphosphat in wässeriger Lösung.

Bei Eiskühlung findet keine Einwirkung zwischen beiden Substanzen statt, sehr schwache bei gewöhnlicher Temperatur, so dass auch bei lange andauernden Versuchen nicht alles Kupfer aufgenommen wurde.

Unter der Temperatur des Wasserbades löst sich das Kupfer in der mässig konzentrierten Lösung (5 gr in 150 ccm) unter starker Gasentwicklung (Stickoxydul und Wasserstoff) auf. Die Farbe der Flüssigkeit bleibt dabei ganz unverändert. Eine qualitative Untersuchung ergab Vorhandensein von einwertigem Kupfer, Phosphorsäure und Ammoniak. Mittels Nitroprussidnatrium und Natronlauge wurde keine Reaktion erhalten, die Hydroxylamin angezeigt hätte. Auch phosphorige Säure, die durch den Einfluss des Wasserstoffes auf die Phosphorsäure hätte entstehen können, war nicht nachzuweisen.

Wahrscheinlich befand sich in der Lösung ein Kupro ammoniumphosphat und es wurden, um es zu isolieren, mehrere Versuche angestellt; diese scheiterten an der ausser-

[1]) Ber. 32,241.

ordentlich leichten Oxydierbarkeit der beim Auskrystallisieren im Exsikkator erhaltenen Krystallisation, die bei der kürzesten Berührung mit Luft eine blaue Farbe annahm.

Liess man die farblose Kondensationslösung an der Luft erkalten, so trat nach einiger Zeit Abscheidung eines hellblauen, flockigen Körpers ein, die so lange dauerte, als alles Kupfer aus der Flüssigkeit verschwunden war. Es wurde filtriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der Phosphorsäurereaktion gewaschen. Qualitative Untersuchung der bläulichen Substanz, die in Wasser völlig unlöslich ist, ergab Ammoniak, zweiwertiges Kupfer und Phosphorsäure. Die quantitative Analyse lieferte wechselnde Resultate, da sich die Zahlen der bei gleichartigen Versuchen erhaltenen Körper nicht deckten und eine atomistische Berechnung zu so komplicierten Formeln führte, dass deren Aufzählung besser unterbleiben kann. Die Hauptschwierigkeit bei der Darstellung der Kupferphosphate und ihrer Analyse liegt, wie auch Steinschneider[1]) feststellte, darin, dass sie selten krystallisiert erhalten werden und meist Verunreinigungen einschliessen. Die hier erhaltenen Zahlen machen das Vorliegen eines mit sekundärem Kupferphosphat vermischten Kupriammoniumphosphates wahrscheinlich.

9. Kupfer und Hydroxylaminphosphat in alkoholischer Lösung.

Wegen der Unlöslichkeit des Hydroxylaminphosphates in Alkohol konnte keine Reaktion herbeigeführt werden. Bei Anwendung absoluten Alkohols tritt bei dessen Siedepunkt noch keine Reaktion, mit sehr verdünntem waren die Erscheinungen analog denen in wässriger Lösung.

Es tritt demnach bei der Einwirkung von Kupfer auf das Phosphat des Hydroxylamins eine, wenn auch sehr viel trägere Reaktion ein, die aber ebenfalls zur Zerstörung des Hydroxylamins führt.

[1]) Inaugural-Dissertation, Halle, 1890.

Anhang: Kupfer und freies Hydroxylamin.

Bei der grossen Neigung des Kupfers, mit Hydroxylaminsalzen unter Entwicklung von Wasserstoff in Reaktion zu treten, schien es von Interesse, auch über die Einwirkung der freien Base auf das feinverteilte Metall einige Versuche anzustellen. Wenn auch Verbindungen dargestellt worden sind, in denen der OH-Wasserstoff des Hydroxylamins durch Natrium oder Calcium[1]) ersetzt ist, war von vornherein anzunehmen, das bei dem ganz verschiedenen chemischen Charakter des Elementes Kupfer die Reaktion nicht in diesem Sinne verlaufen würde. Es zeigte sich vielmehr, dass das Endprodukt hier, bei Abwesenheit eines Säurerestes, eine freie Kupferammonbase liefert, deren Salze bei den Versuchen mit Hydroxylaminsalz entstehen.

Festes Hydroxylamin, nach Uhlenhuth[2]) durch trockene Destillation des Phosphates gewonnen, wurde in wenig Wasser gelöst und zu dieser konzentrierten Lösung bei einer Temperatur von ca. 6°, um die Selbstzersetzung zu verlangsamen, Kupfer hinzugegeben. Das Molekularverhältnis war 2—4 Hydroxylamin auf 1 Kupfer. Es fand zuerst keine Aufnahme statt, dagegen reichliche Entwicklung von Ammoniak und Stickoxydul, die Lösung blieb in dem fest verschlossenen Kolben völlig farblos. Das Gefäss war mit Wasserstoff gefüllt, um äussere Oxydation zu verhindern. Wurde dann mit Wasser verdünnt und an der Luft stehen gelassen, so färbte sich die Flüssigkeit tiefblau und aus dieser Lösung liess sich mit verdünntem Alkohol ein Körper von blauer Farbe fällen. Derselbe wurde abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und im nicht evakuierten Exsikkator getrocknet. Die trockene Substanz war in Wasser nur mehr schwer löslich und besass eine hornartige Beschaffenheit; leicht löslich in Ammoniak mit tiefblauer Farbe. Sie enthielt Kupferoxyd und Ammoniak, kein Hydroxylamin. Die Analysenzahlen waren wechselnd, je nach den angewandten Mengen Hydroxylamin. War die Lösung

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. **11**,32.
[2]) Ann. **311**,117.

zu stark verdünnt worden, so fällte Alkohol bläuliches Kupferoxyd, das nur mehr sehr wenig Ammoniak enthielt.[1]) Die dargestellten Körper waren demnach Kupferoxydammoniak mit verschiedenem Mengenverhältnis der Komponenten. Beim Lösen in verdünnten Säuren und fraktionierter Krystallisation konnten dann die betreffenden Kupferammoniumsalze erhalten werden, z. B. $CuCl_2\ 2NH_4Cl\ 2H_2O$, $CuSO_4\ (NH_4)_2SO_4\ 6H_2O$.

Beim Erwärmen von konzentrierten Lösungen von Hydroxylamin mit Kupfer trat sehr schnell völlige Zersetzung der Base ein unter gleichzeitiger Aufnahme des Metalles. Dabei ging die Farbe in tiefblau über und Alkohol fällte, wie oben, Kupferoxydammoniak.

Einige Versuche wurden mit verdünnt alkoholischer Lösung (nach Lobry de Bruyn[2]) ausgeführt. Auch hier ergab sich Kupferoxydammoniak, der in blauen Flocken in der Lösung suspendiert blieb, als Endprodukt.

Solange die Reaktionsflüssigkeit bei allen diesen Experimenten farblos blieb, liess sich aus ihr mit Natronlauge gelbrotes Kupferoxydulhydrat fällen, auch nachdem das negative Ergebnis der Nitroprussidnatriumreaktion anzeigte, dass bereits alles Hydroxylamin zerstört war. Erst bei Luftzutritt trat die tiefblaue Farbe auf, die die Entstehung von Kupferoxydammoniak anzeigt. Demnach bildet sich dieses, analog seinen Salzen, erst bei Oxydation durch die Luft.

[1]) cf. Compt. rend. **107**,1616.

[2]) Ber. **10**,1945.

Versuche mit Silber und Quecksilber.

Die beiden Metalle wurden ebenfalls in feinverteiltem Zustande angewendet. Das Silber, als sogenanntes »molekulares« Silber, wurde nach Wislicenus (Ann. 149, 220) aus Silberchlorid durch Behandeln mit Zink gewonnen Das Quecksilber wurde in Salpetersäure zu Merkurosalz gelöst und dieses dann in alkalischer Lösung wie in saurer mittels Stannochlorid reduziert. Das ausserordentlich fein verteilte Metall wurde absitzen gelassen, mehreremals mit heissem Wasser dekantiert und auf einem dreifachen Filter zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Das reduzierte Quecksilber stellte ein sehr feines, hellgraues Pulver dar. Analysen ergaben bei ihm, wie bei Silber fast völlige Abwesenheit von fremden Metallen.

Mit Silber und Quecksilber wurden dieselben Versuche angestellt wie bei Kupfer. Es liess sich jedoch weder bei Einwirkung in der Wärme noch in der Kälte ein Reaktionsprodukt isolieren, was beim Silber um so merkwürdiger ist als es ähnlich wie Kupfer, mit Ammoniak zu einer Reihe wohlcharakterisierter Verbindungen zusammentreten kann.

Es blieben Versuchslösungen mit beiden Metallen mehrere Monate stehen, ohne dass nur eine Spur in Lösung gegangenen Metalles sich nachweisen liess. Es war lediglich das Hydroxylaminsalz zum grössten Teile in Ammonsalz übergegangen.

Versuche mit Eisen.

1. Eisen und Hydroxylaminchlorhydrat in trockenem Zustande.

Wird eine grössere Portion feinverteilten, metallischen Eisens mit der doppelten Gewichtsmenge Hydroxylaminchlorhydrat zusammengebracht und durch Schütteln innig vermengt, so tritt im Gegensatz zu Kupfer, auch bei längerem Stehen keine Reaktion ein. Dieselbe erfolgt erst nach Erwärmen auf ca. 150°. Die Mischung wird plötzlich strengflüssig, es entweichen unter Zischen Ammoniumchloriddämpfe und Stickoxyd und die Wände des Gefässes bedecken sich mit einem rötlichen Beschlage. Wasser löst einen Teil desselben unter schwacher Gelbfärbung und die Lösung enthält in Suspension rötliche Flocken von Ferrihydroxyd. Ein grosser Teil des Eisens liegt in unverändertem Zustand am Boden des Gefässes Durch wiederholtes Schlämmen wird alles Hydroxyd gesammelt und analysiert. Es war, wie eine Eisenbestimmung ergab, reines Eisenoxydhydrat. Die schwach saure Lösung, deren Färbung beim Konzentrieren gelbrot wurde, lieferte Reaktion auf dreiwertiges Eisen, Ammoniak und Salzsäure.

Die Reaktion erfolgt viel träger als wie beim Kupfer. Auftreten der zweiwertigen Form des Eisens war nicht festzustellen, bei der heftigen Reaktion war die Oxydation sofort bis zur Ferristufe vorgeschritten.

2. Eisen und Hydroxylaminchlorhydrat in wässeriger Lösung.

In einem Erlenmeyerkölbchen wurden 8 gr Hydroxylaminchlorhydrat in 100 ccm Wasser gelöst und 5 gr metallisches Eisen (Molekularverhältnis 2 : 1) auf einmal eingetragen Es erfolgte auch bei längerem Stehen unter ge-

wöhnlicher Temperatur keine Einwirkung. Dieselbe fand erst statt, wenn auf dem Wasserbade langsam erwärmt wurde. Unter starker Gasentwicklung wurde, bei 90°, das Eisen angegriffen und ging zum Teil in Lösung. In den Gasen liess sich Wasserstoff, Stickoxydul und Spuren von Stickoxyd nachweisen. Die Wände des Gefässes bedeckten sich mit einer roten Kruste. Es wurde dann abgekühlt, mit Wasser etwas verdünnt und durch wiederholtes Schlämmen das vorhandene Eisenhydroxyd von dem unveränderten Eisen getrennt. Qualitative Untersuchung zeigte die Anwesenheit von dreiwertigem Eisen, Chlor und Ammoniak. Hydroxylaminreaktion war nach Ausfällen des Eisens durch Natronlauge mit alkalischer Kupferlösung nicht zu erhalten. Der Vorgang ist unter diesen Bedingungen analog dem zwischen Eisen und Hydroxylaminchlorhydrat in trockenem Zustande. Bemerkenswert war in beiden Fällen die Abwesenheit von zweiwertigem Eisen, welches, wenn entstanden, durch die erhöhte Reaktionstemperatur und durch den Einfluss des sich zersetzenden Hydroxylaminsalzes sofort oxydiert werden musste.

Um die Heftigkeit der plötzlich eintretenden Reaktion zu mildern, wurden analoge Versuche unter Eiskühlung vorgenommen. Im Gegensatz zu Kupfer war jedoch in diesem Falle keine Veränderung der Substanzen zu bemerken und auch längeres Stehen bei einer Temperatur von 1 – 2° liess das Eisen völlig unverändert.

Deshalb wurde nachhin wie folgt verfahren. Die berechnete Menge Hydroxylaminchlorhydrat wurde mit der zwölffachen Menge Wasser in Lösung gebracht und das mit einem Bunsenventil versehene Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Nach und nach wurde hierauf durch kurzess Lüften des Ventils das metallische Eisen in kleinen Portionen eingetragen, die unter heftiger Gasentwicklung in Lösung gingen. Versuche ergaben, dass in diesen Wasserstoff und Stickoxydul hauptsächlich vertreten waren. Wenn mit Eintragung neuer Portionen bis zur völligen Aufnahme der letzten gewartet wurde, blieb die Lösung hell mit einem Stich ins grünliche, wurde jedoch zu viel auf einmal zu-

gegeben, so trat plötzlich Oxydation des Eisens unter Abscheidung von Ferrihydroxyd ein. Bei Ueberschuss von Eisen wurde nämlich die vorhandene freie Säure, die bei Zersetzung des Chlorhydrats entstand, neutralisiert und die Lösung durch die stets vorhandenen Spuren von Eisenoxyd im metallischen Eisen alkalisch gemacht. In alkalischer Lösung oxydiert dann, wie Haber[1]) zeigte, Hydroxylaminchlorhydrat vorhandenes Ferrooxyd zu Ferrioxyd, welches sich aus der Lösung ausscheidet. Durch weitere Zugabe von wenig Hydroxylaminsalz, oder mittels eines Tropfens Salzsäure wird dann die Lösung wieder sauer und das Oxydhydrat in die Ferroform übergeführt.

Die Chloridlösung nahm das Eisen nur im Molekularverhältnis 2 Chlorid zu $^1/_2$—$^1/_3$ Eisen auf, was hauptsächlich dem starken Einfluss zuzuschreiben ist, den das Metall auf die Zersetzung des Hydroxylamins ausübt Das Ende der Reaktion war dadurch gegeben, dass eine erneute Zugabe von Eisen keine Gasentwicklung mehr hervorrief und das Eisen unangegriffen am Boden liegen blieb. Die Flüssigkeit wurde dann schnell filtriert, mit einer Spur Hydroxylaminsalz und etwas Salzsäure indessen gebildetes Ferrisalz reduziert, sodass Rhodankalium keine Rotfärbung mehr hervorrief und in einen Destillationskolben mit Vorlage gegeben, der mit einer Saugpumpe verbunden war. Durch mehrmaliges Evakuieren und darauffolgendes Einströmenlassen von Wasserstoff wurde aller Sauerstoff entfernt und hierauf das Wasser bis zur beginnenden Krystallisation abdestilliert. Es gelang jedoch nicht, das entstandene und in der Lösung nachgewiesene Ferroammoniumchlorid analysenrein zu bekommen. Es war nach zweimaligem Umkrystallisieren stets durch Ferrisalz verunreinigt. Es wurde daher durch Kochen an der Luft in Ferriammoniumchlorid verwandelt und dieses nach dem Umkrystallisieren analysiert.

I. 0,2501 gr Substanz gaben 0,0689 gr Fe_2O_3
II. 0,4337 gr „ „ 0,1199 gr Fe_2O_3
III. 0,2891 gr „ „ 0,3513 gr Ag Cl
IV. 0,1420 gr „ „ 0,7183 gr Ag Cl

[1]) Ber. 22,2444.

V. 0,3006 gr Substanz gaben 26,05 ccm Stickstoff bei 715 mm und 16°

VI. 0,2283 gr „ gaben 20,20 ccm Stickstoff bei 718 mm und 14°.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Fe	19,28	19,35	—	—	—	—
Cl	—	—	61,9	61,63	—	—
N	—	—	—	—	9,5	9,81

$FeCl_3.2NH_4Cl.H_2O$

	ber	gef. im Durchschnitt
Fe	19,48	19,33
Cl	61,74	61,72
N	9,73	9,65

3 Eisen und Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung.

Erwärmt man feinverteiltes Eisen mit gesättigter alkoholischer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und zwar im Molekularverhältnis 1 : 4, so geht der grösste Teil des Metalles nach längerer Einwirkung in Lösung. Diese besitzt eine grüngelbe Farbe und zeigt nur Ferroreaktion. Verdünnt man mit Wasser, so schlägt die Farbe in das Tiefrot um, welches das dreiwertige Eisen mit Rhodankalium gibt. Dass aber trotzdem das Eisen nur in zweiwertiger Form vorhanden ist, geht daraus hervor, dass Natronlauge grünliches Ferrohydroxyd fällt und die bis auf hellrosa verdünnte Lösung mit Rhodankalium keine Rotfärbung gibt. Ferricyankalium fällt sofort. Um alles Hydroxylaminchlorhydrat zu binden, war Eisen im Ueberschuss zugegeben. Wurde dann mit Natronlauge alles Eisen ausgeschieden und mit alkalischer Kupferlösung versetzt, so gab das Filtrat Reaktion auf Hydroxylamin. Da das Eisen sich unter Wasserstoffentwicklung gelöst hatte und mit Hydroxylamin verbunden war, lag, worauf auch die tiefrote Farbe hinwies, ein komplexes Salz mit einem Ferrohydroxylaminjon vor.

Um dasselbe zu isolieren, wurde die Reaktionsflüssigkeit durch Abdestillieren des Alkohols in einer Wasserstoffatmosphäre konzentriert und der Krystallisation überlassen. Das erhaltene Produkt war jedoch nicht einheitlich. Es

zeigte Reaktion auf zwei- und dreiwertiges Eisen, Hydroxylamin, Chlor und Ammoniak und zersetzte sich sehr rasch an der Luft durch Oxydation.

Auch durch Fällung mit Aether aus der alkoholischen Lösung und wiederholtes Lösen und Fällen konnte die Substanz nicht analysenrein gewonnen werden, sondern gab bräunliche, amorphe Pulver von wechselnder Zusammensetzung.

Augenscheinlich liegt hier der Körper vor, den Goldschmidt und Syngros[1]) beschrieben. Sie erhielten denselben, als sie Eisenchlorür und Hydroxylaminchlorhydrat in Lösung zusammenbrachten und einen Kohlensäurestrom hindurchleiteten. Dabei fiel eine schwärzliche Substanz aus, die zweiwertiges Eisen und Hydroxylamin enthielt. Es gelang auch ihnen nicht, dieses komplexe Salz, das in Lösung tiefrot war, rein zu erhalten, da es sofort eine rasche Zersetzung erfuhr. Den Nachweis für das Vorhandensein komplexer Jonen in der roten Ferrosalzlösung führten sie durch Bestimmung der Jonisation mittels Gefrierpunktserniedrigung.

Bei der Einwirkung des Eisens auf wässerige Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat wurde das Auftreten der tiefroten Farbe nicht konstatiert, sondern nur beim Arbeiten in alkoholischer Lösung. Die verhältnismässig geringe Löslichkeit des Chlorhydrates in Alkohol gegenüber der in Wasser und die dadurch bedingte Verdünnung scheinen die Ursache zu sein, dass die Einwirkung des Eisens so gemildert wurde, dass die entstandene Eisenhydroxylaminverbindung keine weitere Zerstörung erlitt.

Ueberschichtet man in einem Kolben Hydroxylaminchlorhydrat mit absolutem Alkohol und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade feinverteiltes Eisen in kleinen Portionen hinzu, so erfolgt unter Entwicklung von Wasserstoff und Stickoxydul die Aufnahme des Metalles. Die Lösung ist, wenn man ein Bunsenventil aufgesetzt hatte, grünlich gefärbt und lieferte nach der Konzentration ein bräunliches Krystallisat. Dasselbe enthielt zwei- und dreiwertiges Eisen, Chlor und Ammoniak. Hydroxylamin war keines vorhanden. Es lag ein durch Ferrisalz verunreinigtes Ferroammonium-

[1]) Ztschr. anorg. Chem. 5,136.

chlorid vor, dessen Rhomboeder deutlich unter dem Mikroskop sichtbar waren. Um es rein zu erhalten, wurde die Reaktionsflüssigkeit in der Wasserstoffatmosphäre durch Abdestillieren des Alkohols konzentriert und so ein grünliches Krystallisat erhalten, das ein zweites Mal auf eben dieselbe Weise umkrystallisiert, analysenrein war.

I. 0,1350 gr Substanz gaben 0,0457 gr Fe_2O_3
II. 0,3125 gr „ „ 0,1067 gr Fe_2O_3
III. 0,1501 gr „ „ 0,3664 gr Ag Cl
IV. 0,1783 gr „ „ 0,4351 gr Ag Cl
V. 0,1814 gr „ „ 20 ccm Stickstoff bei 720 mm und 18°
VI. 0,2135 gr „ gaben 23,4 ccm Stickstoff bei 719 mm und 15°.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Fe	23,71	23,79	—	—	—	—
Cl	—	—	60,81	60,79	—	—
N	—	—	—	—	12,05	12,13

$FeCl_2 . 2NH_4Cl$.

	ber.	gef. im Durchschnitt
Fe	23,93	23,75
Cl	60,69	60,80
N	11,97	12,09

Was die Formulierung der Vorgänge betrifft, möge auf das beim Kupfer Ausgeführte verwiesen werden. Wie dort konnte auch hier Entwicklung von Wasserstoff konstatiert werden. Die Einwirkung des Eisens ist jedoch eine viel geringere, d. h. eine verhältnissmässig viel grössere Menge von Hydroxylaminsalz ist notwendig, um Eisen von bestimmtem Gewicht in Lösung zu bringen als Kupfer. Das Eisen tritt in Form des Ferrojons in Lösung Ist die Konzentration genügend gross, so krystallisiert es aus. Im Filtrate lassen sich dann die Reaktionen des dreiwertigen Eisens erhalten, wenn man genügend stehen lässt.

Ammoniakadditionsprodukte analog denen des Kupfers konnten beim Eisen nicht konstatiert werden.

4. Eisen und Hydroxylaminsulfat in trockenem Zustande.

Wie beim Chlorhydrat tritt auch hier nur beim Erhitzen der beiden innig gemischten Substanzen Reaktion ein, die unter heftigem Verpuffen auf einmal vor sich geht. Das Gefäss bedeckt sich mit einer Kruste von rötlichem Eisenoxydhydrat. Mit Wasser lässt sich ziemlich viel in Lösung bringen. Diese gibt Reaktion auf zwei- und dreiwertiges Eisen, auf Ammoniak und Schwefelsäure. Hydroxylamin war keines mehr vorhanden.

5. Eisen und Hydroxylaminsulfat in wässeriger Lösung.

In der Kälte oder bei gewöhnlicher Temperatur reagiert Eisen auf Lösungen von Hydroxylaminsulfat äusserst langsam, viel schneller beim Erwärmen.

Eine konzentrierte Lösung des Hydroxylaminsulfates wird auf dem Wasserbade erwärmt und feinverteiltes Eisen in kleinen Anteilen eingetragen. Es geht unter Entwicklung von Wasserstoff und Stickoxydul in Lösung. Diese ist grünlich gefärbt und gibt Reaktion auf zweiwertiges Eisen, Schwefelsäure und Ammoniak. Wenn soviel Eisen zugegeben worden war, dass dessen letzte Anteile unverändert am Boden liegen blieben, konnte nach dem Zusatz von Natronlauge mit Kupferlösung oder Nitroprussidnatrium keine Reaktion auf Hydroxylamin erhalten werden. Die Lösung wurde nun konzentriert und schied grünliche Krystalle aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren sich als analysenrein erwiesen.

Es lag das sogenannte »Mohr«'sche Salz vor.

I. 0,1570 gr Substanz gaben 0,0323 gr Fe_2O_3
II. 0,3001 gr „ „ 0,3552 gr $BaSO_4$
III 0,1259 gr „ „ 14,6 ccm Stickstoff bei 720 mm und 15°

Eine Wasserbestimmung lieferte 27,61%.

$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$.

	gef.	ber.
Fe	14,39	14,29
SO_3	40,69	40,81
N	7,17	7,14
H_2O	27,61	27,5

6. Eisen und Hydroxylaminsulfat in alkoholischer Lösung.

Die Krystalle des Hydroxylaminsulfats, das in Alkohol fast unlöslich ist, wurden mit Alkohol überschichtet und $^1/_4$ Molekül metallisches Eisen zugegeben. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte keine Reaktion. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad war sie sehr schwach. Es bildete sich eine Schichte von festhaftenden Eisenoxydulammonsulfat, welche, in Alkohol unlöslich, weitere Einwirkung verhinderte

Mit sehr verdünntem Alkohol waren die Erscheinungen dieselben, wie in wässeriger Lösung.

7. Eisen und Hydroxylaminphosphat.

Hier konnte weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung Reaktion unter Aufnahme von Eisen herbeigeführt werden. Auch bei langem Erwärmen blieb das Eisen unangegriffen am Boden liegen. In den Lösungen liess sich nach längerer Einwirkung kein Hydroxylamin, aber auch kein Eisen nachweisen.

In trockenem Zustand gemischt und erhitzt, liefern die beiden Körper unter Verpuffen Eisenoxyd und Ammoniumphosphat. Eisenphosphate von bestimmter Zusammensetzung konnten nicht isoliert werden.

Anhang: Eisen und freies Hydroxylamin.

Wie bei Kupfer wurden auch hier einige Versuche mit der freien Base angestellt. Dieselben gaben, wie vorauszusehen war, ein negatives Ergebnis. Denn da Eisenoxyd in Ammoniak unlöslich ist und diese beiden Körper entstehen konnten, war das Auftreten einer Eisenammonbase wie bei Kupfer ausgeschlossen. Die Versuche wurden mit der wässrigen und der alkoholischen Lösung des Hydroxylamins angestellt und ergaben, dass die Hauptwirkung des Metalles darin bestand, die Zersetzung des bei 5^0 gehaltenen Hydroxylamins zu beschleunigen. Eisenoxyd war nur in Spuren nachweisbar, der grösste Teil des Metalles blieb unverändert.

Zusammenfassung.

I. Kupfer und Hydroxylaminchlorhydrat geben:
   1) in wässriger Lösung: Kupferchlorür, Kupferoxychlorid und Kupferammoniumchlorid.
   2) in alkoholischer Lösung: Kupferchlorür, Kupferchlorid
   Cu_2Cl_2. $2NH_4Cl$ (Kupferchlorürsalmiak).
   $3Cu_2Cl_2$. $4NH_4Cl$. $2NH_3$.
   $CuCl_2$. NH_3. NH_4Cl.
   $2(CuCl_2$. $2NH_3)$ NH_4Cl.
   $3(CuCl_2$ $2NH_3)$ $2NH_4Cl$.
   $3(CuCl_2$. $2NH_3)$ NH_4Cl.
   Diese sechs Substanzen wurden in vorliegender Arbeit zum erstenmal isoliert.
   3) trocken: Kupferchlorür, Kupferammoniumchlorid.

II. Kupfer und Hydroxylaminsulfat geben:
   Kupferammoniumsulfat.

III. Kupfer und Hydroxylaminphosphat geben:
   Phosphate wechselnder Zusammsetzung

IV. Kupfer und Hydroxylamin geben:
   Kupferoxydammoniak.

V. Silber und Quecksilber reagieren nicht mit Hydroxylaminsalzen.

VI. Eisen und Hydroxylaminchlorhydrat geben:
   1) in wässriger Lösung:
   Ferriammoniumchlorid u. Ferroammoniumchlorid.
   2) in alkoholischer Lösung:
   Ferroammoniumchlorid und ein leicht zersetzliches komplexes Ferrohydroxylaminsalz.

VII. Eisen und Hydroxylaminsulfat geben:
   Ferroammoniumsulfat.

VIII. Eisen und Hydroxylaminphosphat:
   reagieren nicht.

Verfasser vorliegender Arbeit, Ernst Spiegel, israelitischer Konfession, wurde geboren zu München am 20. August 1878 als Sohn des Grosshändlers Leopold Spiegel und dessen Ehegattin Rosa, geb Weiss Er besuchte vom Jahre 1884—1888 die Volksschule zu München, dann bis 1897 das kgl. Ludwigsgymnasium ebendaselbst. Hierauf bezog er die Universität München, um an derselben zwei Semester Medizin zu studieren. Vom Jahre 1899 bis 1904 widmete er sich an den Universitäten München und Genf der Chemie und trat Ende 1904 in das Wittstein'sche Laboratorium zu München ein, in dem er vorliegende Arbeit ausführte.